

CaCO₃/PP 입자 강화 복합재료의 온도변화에 따른 파괴기구

고 성 위 · 김 형 진*

부산수산대학교 · 통영수산전문대학*

(1994년 7월 2일 접수)

Temperature Dependent Failure Mechanisms of CaCO₃/PP Particulates

Sung - Wi KOH and Hyung - Jin KIM*

National Fisheries University of Pusan, *Tong Young Fisheries Junior College

(Received July 2, 1994)

In this paper the failure mechanisms of polypropylene resin composites filled with calcium carbonate particulates have been studied in the temperature range - 50°C to 80°C. The fillers used are both untreated and surface treated with stearic acid.

The impact fracture toughness is evaluated from the impact energy absorbed divided by the uncut ligament area of the specimen. Impact fracture toughness increases as temperature is raised whether the fillers are coated or not. The static fracture toughness of these particular composites is evaluated based on the linear elastic fracture mechanics. Static fracture toughness decreases with increasing temperature whether the fillers are coated or not. An extended stress whitened zone are observed through a large number of available sites for cavitation/debonding along particle matrix interface and matrix deformation.

서 론

폴리머에 경질입자를 첨가하는 중요한 이유는 저렴한 가격의 재료를 제공한다는 경제적인 면과 성형성을 향상시킨다는 모듈링 특성의 개선에 있다. 탄산칼슘은 형상비가 낮고 서로 다른 크기의 입자를 여러가지 형태의 입자를 만들 수 있다는

특징을 가진다. 일반적으로 입자의 크기는 1~50µm 사이의 범위에서 사용되고 있으나 특수용도로 1µm보다 작은 입자도 사용되고 있다¹⁾.

입자강화 복합재료의 매트릭스로서는 열경화성 및 열가소성 매트릭스가 있다. 열경화성 매트릭스 입자강화 복합재료의 파괴기구에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나 열가소성 매트릭스 입자강화

복합재료의 파괴기구에 대한 연구는 상대적으로 적은 실정이다. 이러한 열가소성 입자강화 복합재료에서 폴리프로필렌 매트릭스에 대한 종래의 연구결과를 간략히 살펴보면 다음과 같다. Chen 등²⁾은 고무입자나 탄산칼슘이 함유된 폴리프로필렌에서 온도변화에 대한 충격시험을 통하여 G_{IC} 의 값은 -20°C 이상의 온도에서는 차이가 없으나 -20°C 이하의 온도에서는 그 값이 증가 혹은 감소한다고 발표하였다. Levita 등³⁾은 입자지름이 $0.07\mu\text{m}$ 이하인 탄산칼슘이 함유된 폴리프로필렌에서의 강도는 입자의 체적분율이 증가함에 따라 감소한다고 발표하였다. Vollenberg와 Heikens⁴⁾는 분필가루가 함유된 폴리프로필렌에서 계면의 접촉상태에 대한 강도와 항복강도에 대하여 연구하였고, Suet-sugu^{1),5)}는 $0.5\mu\text{m}$ 탄산칼슘이 함유된 폴리프로필렌에서 이의 강도가 순수 폴리프로필렌의 그것보다 30% 높게 나타나고, 스테아린산 표면처리를 하면 계면 접촉강도가 낮아진다고 발표하였다. 그 외에 여러가지 열가소성 수지 및 복합재료 파괴기동^{6),7)} 및 파괴 인성⁸⁾에 대한 연구 등이 있다.

이상과 같은 연구결과들을 종합하여보면 열가소성 매트릭스에 대한 입자복합재료에 대하여 온도변화, 그리고 하중을 즉 정적 및 충격하중에 대하여 파괴인성치 및 파괴기구에 대하여 종합적으로 연구할 필요성을 느끼게 된다.

따라서 본 연구에서는 순수 폴리프로필렌, 입자지름이 $0.5\mu\text{m}$ 인 탄산칼슘에서 스테아린산 표면처리를 행한 입자 및 표면처리를 하지 않은 입자를 사용한 폴리프로필렌 입자강화 복합재료에 대하여 -50°C 에서 80°C 의 온도범위에서 온도변화에 따른 충격시험과 정적3점 굽힘시험을 통하여 파괴인성치, K_{IC} 및 G_{IC} 의 거동을 고찰하고 파단면을 SEM 사진촬영하여 파괴기구의 특성에 대하여 연구하였다.

시험편 및 실험방법

본 연구에 사용한 재료는 순수 폴리프로필렌(분자량 400,000, 밀도 0.91 g/cm^3) 및 평균 입자지

름이 $0.5\mu\text{m}$ 인 탄산칼슘(밀도 2.65 g/cm^3)을 스테아린산 표면처리한 입자와 표면처리하지 않은 입자가 함유된 폴리프로필렌 입자강화 복합재료로서 입자의 증량분율(weight fraction)이 20% (체적분율은 8%에 상당)인 재료를 사용하였다. 모든 재료는 분사방식(injection)에 의하여 성형하였다.

시험편은 Fig. 1과 같이 시험편 폭 10mm, 길이 55mm가 되도록 원재료에서 표면을 밀링에 의하여 가공하였다. 노치는 시험편 중심에서 두께 0.8mm인 원형 톱으로 가공한후, 신품의 면도날을 이용하여 노치팁이 더욱 날카롭게 가공하였다. 크랙길이는 가능한 동일한 크랙길이가 되도록 세심한 주의를 기울여 가공하였으며, 이때 전체 크랙길이는 2.0mm가 되도록 하였다.

시험편 가공이 완료된 후 이를 샤르피 충격시험기에 의하여 시험하고, 이때의 충격치를 단면적으로 나누어서 충격파괴인성치를 구하였다. 이때 5개 이상의 시험편을 사용하여 얻은 값을 평균하여 사용하였다.

정적파괴인성 시험편은 Fig.1과 같은 충격시험편과 동일한 형태이지만 시험편 폭에 대한 크랙길이의 비인 크랙형상비 a/W 0.5가 되도록 크랙길이를 정하고 노치팁은 충격 시험편과 동일한 방법으로 날카롭게 가공하였다.

정적파괴인성치 K_{IC} 는 다음 식(1)을 사용하여 계산하고 5개 이상의 시험편을 사용하여 얻은 값을 평균하여 사용하였다⁹⁾.

$$K_{IC} = \frac{3P_c L}{2BW^2} \sqrt{\pi a} Y(a/W) \quad (1)$$

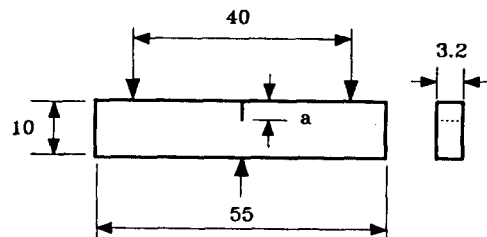


Fig. 1. Specimen geometry.

여기서 P_c 는 최대하중, L 은 3점굽힘시험에서 지지하는 스패의 길이, a 는 초기크랙길이, B 는 시험편 두께, W 는 시험편 폭 그리고 형상계수 $Y(a/W)$ 는 a/W 의 함수로서 다음과 같다⁹⁾.

$$Y(a/W) = 1.09 - 1.735(a/W) + 8.2(a/W)^2 - 14.18(a/W)^3 + 14.57(a/W)^4 \quad (2)$$

파괴기구에 미치는 온도효과를 고찰하기 위하여 충격시험 및 정적 3점 굽힘시험 모두 -50°C 부터 $+80^\circ\text{C}$ 사이의 온도범위에서 실험을 행하였다. 온도조절은 공기순환식 Instron 챔버(Chamber)를 사용하였고, 시험편을 설치하여 요구되는 온도에 도달한후 5분 이상이 경과되면 시험을 시작하였다. 실온 보다 낮은 저온의 경우에는 위의 챔버에 액체질소를 공기와 동시에 투입하여 온도를 조절하였다.

결과 및 고찰

1. 충격파괴에너지

Fig. 2는 각각의 재료에 대한 충격파괴에너지 G_{IC} 를 시험온도에 따라 나타낸 것이다. 온도범위 -50°C 부터 $+50^\circ\text{C}$ 사이에서 충격 시험편은 취성 파괴를 나타내지만 $+80^\circ\text{C}$ 에서는 연성파괴를 나

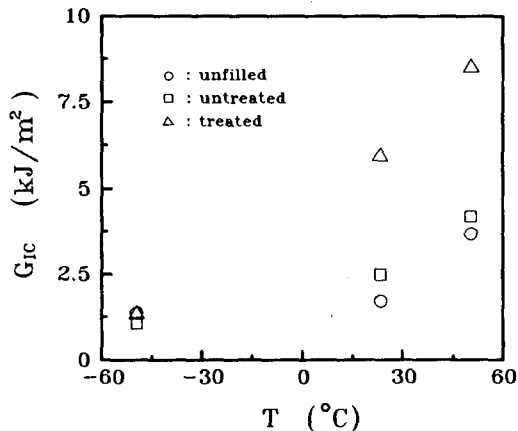
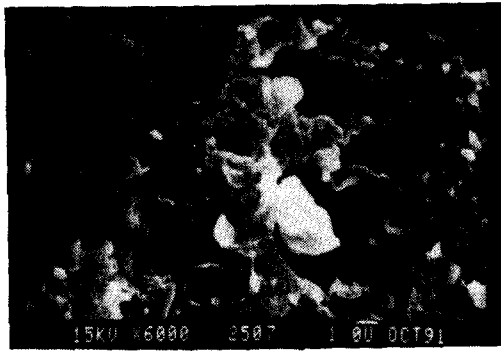


Fig. 2. Variation of impact fracture energy G_{IC} as a function of temperature T .

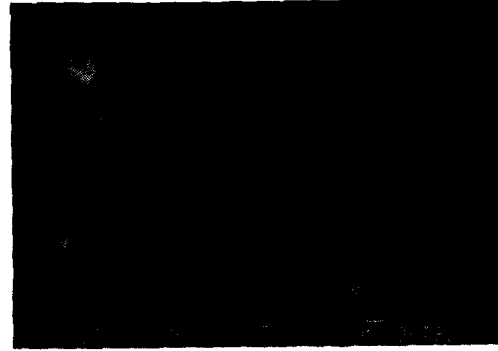
타내므로 $+50^\circ\text{C}$ 의 결과는 이 그림에서 제외하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도변화에 따른 입자강화 복합재료의 충격파괴에너지는 순수 폴리프로필렌과 일반적으로 유사한 경향을 보이고 있으며, 또한 충격파괴에너지는 온도가 증가함에 따라 표면처리에 관계없이 증가하고 있다. 이와 같은 결과는 Coppola등¹⁰⁾의 연구결과와 유사한 경향이며, Coppola 등은 이와 같은 현상을 다음과 같이 설명하고 있다. 이와 같은 경향은 폴리프로필렌의 유리 천이온도의 개시점에 기인된다. 앞단계의 잉여에너지는 노치의 무뎠(blunting)을 결정하고 새로운 에너지가 파괴진전전에 날카로운 크랙팁을 재형성하는데 필요하게 된다. 탄산칼슘 입자강화 폴리프로필렌의 충격에너지는 특히 스테아린산 표면처리재의 경우에 대해 순수 폴리프로필렌에 비해 약 100% 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 탄산칼슘 입자강화 복합재료에서 스테아린산 표면처리한 경우의 충격파괴에너지는 표면처리하지 않은 경우보다 매우 높게 나타나고 있으나 -50°C 의 경우에는 그 차가 매우 적게 나타나고 있다.

Fig. 3과 4는 탄산칼슘 입자를 표면처리하지 않은 입자강화 복합재료와 스테아린산 표면처리한 입자강화 복합재료의 충격시험 파면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. a)는 $+80^\circ\text{C}$, b)는 실온, c)는 -50°C 의 경우이며, 각 사진 공히 노치부근을 촬영한 것이다. $+80^\circ\text{C}$ 의 경우는 시험편이 완전 절단이 되지 않았으며, 충격 시험기의 해머에 의하여 압축되는 부분이 존재하였다. 비표면처리재의 경우 온도변화에 따른 파면의 양상을 살펴보면 실온보다 낮은 온도에서는 캐비테이션(cavitation)이나 디본딩(debonding)을 관찰할 수 없으나(Fig. 3b, c) $+80^\circ\text{C}$ 의 경우에는 매트릭스가 변형되었음을 알 수 있고 캐비테이션도 발생함을 알 수 있다(Fig. 3c). 그러나 스테아린산 표면처리재의 경우(Fig. 4)에는 -50°C 에서는 상대적으로 적은 캐비테이션이나 디본딩을 관찰할 수 있으며, 매트릭스의 변형도 적게 되었다. 그외의 온도에서는 많은 캐비테이션 혹은 디본딩을 관찰할 수 있었다(Fig. 4

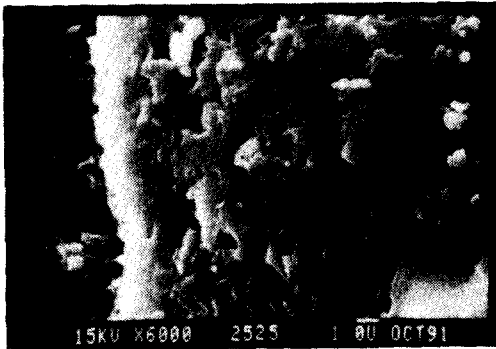
CaCO₃/PP 입자 강화 복합재료의 온도변화에 따른 파괴기구



(a) +80°C



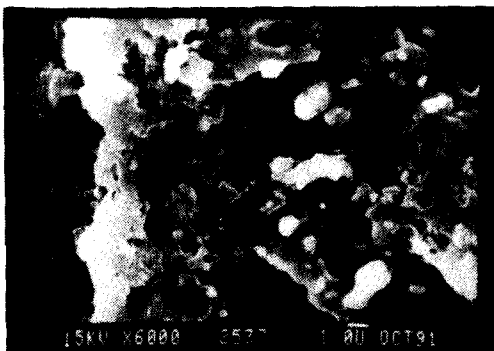
(a) +80°C



(b) ambient



(b) ambient



(c) -50°C



(c) -50°C

Fig. 3. SEM photographs of impact fracture surface for uncoated CaCO₃/PP composites tested at (a) +80°C, (b) ambient, (c) -50°C.

Fig. 4. SEM photographs of impact fracture surface for coated CaCO₃/PP composites tested at (a) +80°C, (b) ambient, (c) -50°C.

a, b). 동일 온도에서 표면처리재와 비표면처리재의 파면양상을 살펴보면 비표면처리재의 경우

(Fig. 3b)에는 캐비테이션이 거의 발견할 수 없으나 표면처리를 한 경우(Fig. 4b)에는 입자의

캐비테이션이나 디본딩을 관찰할 수 있었으며, 이것은 표면처리를 행함으로서 매트릭스와 입자의 계면접착강도가 낮아지기 때문이다⁵⁾. 표면처리재의 인성이 비표면처리재의 그것보다 높게 되는 것은 캐비테이션이 발생하여 삼축인장이 해소되고, 또한 매트릭스가 변형되어 이것이 에너지를 분산하게 되어 결국은 인성이 높아지는 원인이라 생각한다.

2. 임계응력강도계수

Fig. 5는 각각의 재료에 대하여 임계응력강도계수 K_{Ic} 를 온도에 따라 나타낸 것이다. 탄산칼슘 입자강화 폴리프로필렌의 임계응력강도계수는 순수 폴리프로필렌의 그것과 매우 유사한 경향임을 알 수 있으며, 일반적으로 온도가 증가함에 따라 충격과피 에너지와는 반대인 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향은 온도가 증가하면 탄성계수가 감소하게 되고 이것이 낮은 강도를 나타내기 때문이라 생각한다. 따라서 크랙은 연화된 재료에서 전파되고 이것은 높은 연신을 나타내지만 낮은 강도를 나타낸다고 할 수 있다.

임계응력강도계수는 온도의 증가에 따라 감소하지만 충격에너지는 이와 반대로 감소하는 결과는 탄산칼슘 입자의 존재에 기인한다. 즉 크랙의 무늬가 확장이 온도에 따라 증가하기 때문이라 할

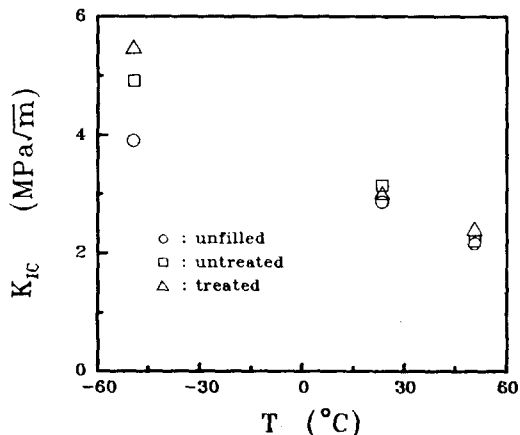
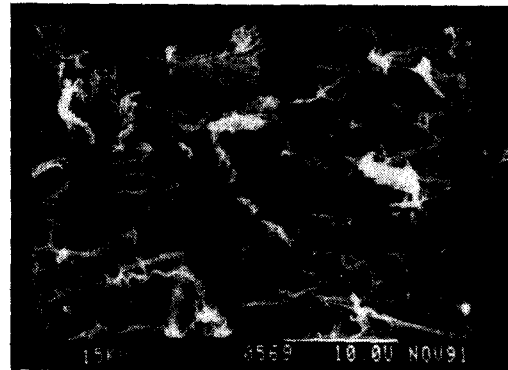


Fig. 5. Variation of critical stress intensity factor K_{Ic} as a function of Temperature T.



(a) +80°C

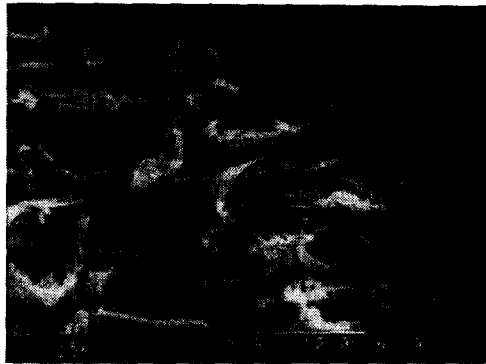


(b) ambient



(c) -50°C

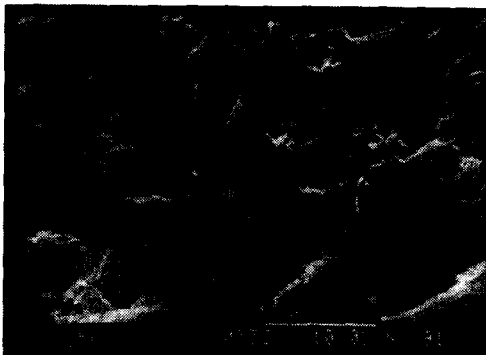
Fig. 6. SEM photographs of 3 point bend fracture surface for uncoated $CaCO_3/PP$ composites tested at (a) +80°C, (b) ambient, (c) -50°C.



(a) +80°C



(b) ambient



(c) -50°C

Fig. 7. SEM photographs of 3 point bend fracture surface for coated CaCO₃/PP composites tested at (a) +80°C, (b) ambient, (c) -50°C.

수 있다¹⁰⁾. 또한 -50°C에서의 임계응력강도계수는 코팅재가 비코팅재 보다 높게 나타나고 있으며, 이에 대한 상세한 연구가 요망된다¹¹⁾.

Fig. 6과 7은 각각 비표면처리재와 스테아린산 표면처리재의 정적 3점 굽힘 시험편의 파면을 촬영한 SEM사진을 나타낸 것이다. a)는 +80°C, b)는 실온, c)는 -50°C의 경우이며, 각 사진 공히 노치 부근을 촬영한 것이다. 3점 굽힘 조건에서는 시험온도범위에서 표면처리에 관계없이, 어느 온도에서나 입자와 매트릭스 사이에는 디본딩이 발생하여 입자와 매트릭스 계면의 접촉상태가 좋지 않게 되고 있음을 알 수 있다. 그러나 낮은 온도에서보다 높은 온도에서 매트릭스의 변형이 심하여 길게 연신되는 것을 알 수 있다. 또한 각각의 경우에 매트릭스와 입자사이의 계면에 캐비테이션이나 디본딩이 발생하는 위치에 스트레스 화이트 존(stress whitened zone)을 관찰할 수 있었다.

결 론

충격파괴에너지는 탄산칼슘 입자의 표면처리에 관계없이 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 실온 이상의 온도에서는 표면처리재가 비표면처리재보다 높은 인성치를 나타내었으며, 이는 매트릭스의 변형과 탄산칼슘 입자와 매트릭스 사이의 계면에서 발생하는 캐비테이션이나 디본딩에 기인한다.

탄산칼슘 입자강화 복합재료의 임계응력강도계수는 순수 폴리프로필렌의 그것과 매우 유사한 경향임을 알 수 있으며, 일반적으로 온도가 증가함에 따라 충격파괴에너지와는 반대인 감소하는 경향을 나타내고 있다. 매트릭스와 입자사이의 계면에 캐비테이션이나 디본딩이 발생하는 위치에 스트레스 화이트 존을 관찰할 수 있었다.

감사의 글

본 연구의 일부는 1993년도 동원 학술재단 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- 1) Suetsugu, Y.(1990) : Int. Polymer Processing V, 184 - 190.
- 2) Chen, I. -S., Y. W. Mai and B. Cotterell (1989) : Polymer Engng. Sci. 29, 505 - 512.
- 3) Levita, G., A. Marchetti and A. Lazzeri (1989) : Polymer Composite 10, 39 - 43.
- 4) Vollenberg, P.H.Th. and D. Heikens (1990) : J. of Mater. Sci. 25, 3089 - 3095.
- 5) Suetsugu, Y.(1990) : in Proc. "Benibanna", Int. Symposium "How to improve the toughness of polymers and composites", Yamada Japan, 117 - 122.
- 6) Cho, K.W., H.K. Jeon and T.J. Moon (1993) : J. of Mater. Sci. 28, 6650 - 6656.
- 7) Martinatti, F and T. Ricco(1994) : J. of Mater Sci. 29, 442 - 448.
- 8) Beguelin, Ph. and H.H. Kausch(1994) : J. of Mater. Sci. 29, 91 - 98.
- 9) ASTM E399 - 81(1981) : Standard Test Method for Plane Strain Fracture Toughness.
- 10) Coppola, F., R. Greco and G. Ragosta (1986) : J. of Mater. Sci. 21, 1775 - 1785.